

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 29 47 005 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 C 11/24
C 07 C 7/11

⑳ Aktenzeichen:

P 29 47 005.1-42

㉔ Anmeldetag:

22. 11. 79

㉕ Offenlegungstag:

11. 6. 81

Benutzungsgenehmigung

㉗ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:

Schulz, Dipl.-Chem. Dr., Gerhard; Paessler, Dipl.-Chem.
Dr., Peter, 6700 Ludwigshafen, DE; Henrici, Dipl.-Chem. Dr.,
Hans J., 6800 Mannheim, DE; Broellos, Dipl.-Chem. Dr.,
Klaus, 6101 Seeheim, DE

DE 29 47 005 A 1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen, Abschreckung des erhaltenen heißen Spaltgases mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen, dadurch gekennzeichnet, daß man hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle verwendet, die ganz oder teilweise durch Einleiten von hochsiedenden, mehrkernige Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen in eine autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht bzw. durch Einleiten von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in die autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht, die in der Koksschicht ganz oder teilweise in mehrkernige Aromaten übergehen, und Kondensieren der aus der Koksschicht durch Verdampfen erhaltenen Kohlenwasserstoffe erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Koksschicht Temperaturen von mindestens 400°C aufrecht erhalten werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Abschreckung des heißen Spaltgases verwendete hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföl einen Gehalt an mehrkernigen Aromaten von mindestens 10 Gew.% aufweist.

187/79 Stempel 20.11.1979

35 *hi*

130024/0104

Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus
Kohlenwasserstoffen

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen und Abschreckung des erhaltenen heißen Gases mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen.
- Es ist bekannt, z.B. aus der DE-PS 14 18 664, die bei der Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen erhaltenen heißen Spaltgase durch Abschreckung mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen abzukühlen. Die hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstofföle haben jedoch den Nachteil, daß bei ihrer Verwendung als Abschrecköl eine sehr starke Ruß- und Teerbildung erfolgt, wodurch bereits nach kurzer Zeit Verstopfungen verursacht werden, die eine Abstellung der Acetylenanlage erforderlich machen. In großtechnischen Acetylenanlagen ist daher als aromatisches Kohlenwasserstofföl Naphthalin verwendet worden (DE-PS 11 85 174), das die beschriebenen Nachteile der hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstofföle nicht aufweist. Die Verwendung von Naphthalin als Abschreckflüssigkeit ist jedoch sehr aufwendig, da Naphthalin relativ teuer ist und nicht immer in der gewünschten Menge zur Verfügung steht.

- Es bestand daher Bedarf nach einem Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen und Abschreckung des erhaltenen heißen Gases mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen, bei dem die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden.

Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen, Abschreckung des erhaltenen heißen Spaltgases mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle verwendet, die ganz oder teilweise durch Einleiten von hochsiedenden, mehrkernige Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen in eine autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht bzw. durch Einleiten von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in die autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht, die in der Koksschicht ganz oder teilweise in mehrkernige Aromaten übergehen, und Kondensieren der aus der Koksschicht durch Verdampfen erhaltenen Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

Nach dem neuen Verfahren ist es möglich, für die Abschreckung der heißen Spaltgase hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle zu verwenden, die beispielsweise aus wohlfeil zur Verfügung stehenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen, z.B. den bei der Teerverarbeitung oder in Crack-Anlagen anfallenden Aromatenölen oder dem in Äthylenanlagen anfallenden Rückstandsöl, durch die erfindungsgemäß durchzuführende thermische Behandlung in der Koks-schicht erhalten werden. Durch die thermische Behandlung dieser in der Regel als Abfallprodukte zur Verfügung stehenden hochsiedenden Kohlenwasserstofföle in der Koks-schicht wird gleichzeitig ein hochwertiger Petrolkoks erhalten, der wegen seiner Reinheit von mehr als 96 Gew.%, seiner Aschefreiheit und seiner Körnung erhebliches Interesse gefunden hat.

Für die Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung hoher Temperaturen werden bevorzugt

Methan bzw. Erdgas und/oder andere niedere Kohlenwasserstoffe wie Flüssiggas (LPG) oder Leichtbenzin (Naphtha) als Ausgangskohlenwasserstoff eingesetzt. Die für die Spaltung der Kohlenwasserstoffe erforderliche Energie kann den Kohlenwasserstoffen auf elektrischem Wege unmittelbar über den Lichtbogen oder nach dem Plasmaverfahren über einen aus einem Hilfgas, z.B. Wasserstoff, Argon, Wasserdampf oder Stickstoff, im Lichtbogen erzeugten Plasmastrahl zugeführt werden. Weiter kann die Spaltung der Kohlenwasserstoffe auf autothermem Wege in einer Stufe durch partielle Verbrennung der Kohlenwasserstoffe oder in zwei Stufen erfolgen, wobei beim zweistufigen Verfahren z.B. in einer ersten Verbrennungsstufe ein gasförmiger Wärmeträger erzeugt wird, durch den in einer zweiten Stufe (Pyrolysestufe) der vorgewärmte Kohlenwasserstoff gespalten wird (Hochtemperaturpyrolyse). Außerdem kann die für die Spaltung der Kohlenwasserstoffe erforderliche Energie über feste Wärmeträger zugeführt werden. Mit besonderem Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung von Acetylen durch partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mittels Sauerstoff angewendet (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, dritte Auflage, Ergänzungsband, Seiten 37 bis 44). Die erhaltenen heißen Spaltgase werden mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffölen abgeschreckt, wodurch gleichzeitig der im Spaltgas enthaltene Ruß aus dem Gas entfernt wird. Nach dem Abkühlen des aus der Abschreckzone erhaltenen Kohlenwasserstofföles, zweckmäßig unter Gewinnung von Dampf, wird das aromatische Kohlenwasserstofföl zweckmäßig im Kreise in die Abschreckzone zurückgeführt. Zur Abtrennung des sich bei der Kreisfahrweise im aromatischen Kohlenwasserstofföl anreichenden Rußes wird zweckmäßig ein Teil des rußhaltigen aromatischen Kohlenwasserstofföls aus dem Hauptstrom abgezweigt und zur Regenerierung in eine autotherm oder vorzugsweise indirekt beheizte mechanisch

bewegte Koksschicht eingeleitet, in der der Ruß als Koks erhalten wird. Der aus der Koksschicht verdampfende aromatische Kohlenwasserstoff wird zweckmäßig kondensiert und zu dem im Kreis geführten Abschrecköl zurückgeführt.

5

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nun für die Abschreckung der heißen Spaltgase ein hochsiedendes aromatisches Kohlenwasserstofföl verwendet, das ganz oder teilweise durch Einleiten von hochsiedenden, mehrkernige Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffen in eine autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht bzw. durch Einleiten von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in die autotherm oder indirekt beheizte, mechanisch bewegte Koksschicht, die in der Koksschicht ganz oder teilweise in mehrkernige Aromaten übergehen, und Kondensieren der aus der Koksschicht durch Verdampfen erhaltenen Kohlenwasserstoffe erhalten werden.

Als Koks wird in der Koksschicht zweckmäßig der unter den Reaktionsbedingungen in der Koksschicht bei der Zuführung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe und bzw. oder bei der Regenerierung der rußhaltigen Abschrecköle entstehende Petrolkoks verwendet.

Zweckmäßig wird in der Koksschicht eine Temperatur von mindestens 400°C, vorzugsweise mindestens 500°C, insbesondere mindestens 550°C aufrecht erhalten. Die Koksschicht kann autotherm, d.h. durch partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und/oder Petrolkoks in der Koksschicht, beheizt werden. Vorzugsweise wird die Koksschicht indirekt beheizt. Die Koksschicht wird mechanisch bewegt, z.B. als Wirbelschicht. Zweckmäßig erfolgt die Bewegung der Koksschicht durch Rühren in einem Rührkessel.

35

5 "Erfindungsgemäß werden hochsiedende mehrkernige Aromaten, z.B. zwei- und/oder dreikernige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Indene, enthaltende Kohlenwasserstoffe bzw. hochsiedende Kohlenwasserstoffe, die unter den Reaktionsbedingungen in der Koksschicht in mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen, in die Koksschicht eingeleitet. Geeignete hochsiedende Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise schweres Heizöl sowie Aromatenöle, die bei der Teerverarbeitung oder in Crack-Anlagen als Abfallprodukte anfallen, und vorzugsweise Aromaten enthaltende Rückstandsöle, die in Äthylenanlagen (Steamcracker) als Abfallsprodukte erhalten werden. Hochsiedende Kohlenwasserstoffe, die unter den Reaktionsbedingungen der Koksschicht ganz oder teilweise in mehrkernige Aromaten und somit in stabile Abschrecköle umgewandelt werden, sind z.B. Alkylaromaten, wie Methylnaphthaline enthaltende Kohlenwasserstofföle, bei denen in der Koksschicht z.B. eine Entalkylierung zu den unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt, sowie längerkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen.

25 Das aus dem Koks Bett durch Verdampfen und anschließendes Kondensieren erhaltene hochsiedende Kohlenwasserstofföl weist zweckmäßig einen Gehalt von mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 15 Gew.% an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Siedebereich von 180°C bis 400°C auf.

30 Die erfindungsgemäß einzusetzenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe (nachfolgend als Rückstandskohlenwasserstofföle bezeichnet) können allein in die Koksschicht eingeleitet werden. Vorzugsweise werden diese Rückstandskohlenwasserstofföle jedoch dem Teilstrom der rußhaltigen Abschrecköle zugemischt, der aus dem Abschreckkreislauf abgezweigt und zur Aufarbeitung in das die beheizte mecha-

nisch bewegte Koksschicht enthaltende Regeneriersystem der Acetylenanlage eingeleitet wird. Zweckmäßig werden die Rückstandskohlenwasserstofföle dem Teilstrom des Abschrecköles zum Regeneriersystem in solcher Menge zugeführt, daß nach Rückführung der aus dem Regeneriersystem durch Verdampfen erhaltenen Kohlenwasserstoffe in den Abschreckkreislauf im Abschrecköl des Abschreckkreislaufes ein Gehalt an mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Siedebereich von 180°C bis 400°C von mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.%, aufrecht erhalten wird. Zur Einhaltung dieser Bedingungen können zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Einsatz der Rückstandskohlenwasserstofföle Naphthalin oder Naphthalin-Rohkonzentrate eingesetzt werden, die bei genügend hoher Reinheit zweckmäßig dem Abschreckkreislauf direkt zugefügt werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

In einem indirekt beheizten Labor-Rührkessel wurde eine Koksschicht aus 1000 g Petrolkoks-Feinstaub (Korngröße $\leq 0,1$ mm) vorgelegt, in die bei einer Temperatur von 700°C unter Rühren (Rührerdrehzahl 30 bis 40 U/min) ein abgezweigter Teilstrom des rußhaltigen Abschrecköls aus einer Anlage zur Herstellung von Acetylen durch partielle Oxidation von Erdgas, dem ein hochsiedendes, mehrkernige Aromaten enthaltendes Rückstandsöl aus einer Äthylenanlage zugemischt wurde, eingeleitet wurde. Das durch Verdampfen aus der Koksschicht erhaltene Destillat wird kondensiert und kann in den Abschreckkreislauf der Acetylen-Anlage zurückgeführt werden.

In einem 72-stündigen Versuch werden in den ersten 24 Stunden 900 g einer Mischung aus 90 Gew.% des Abschrecköles

und 10 % des Rückstandsöles, in den zweiten 24 Stunden
916 g einer Mischung aus 80 Gew.% Abschrecköl und 20 %
Rückstandsöl und in den dritten 24 Stunden 955 g einer
Mischung aus 70 Gew.% Abschrecköl und 30 Gew.% Rückstands-
5 öl in die Koksschicht eingeleitet. Insgesamt wurden 2771 g
Abschrecköl/Rückstandsöl-Mischung mit insgesamt 559 g
Rückstandsöl (im Mittel 22,2 Gew.%, bezogen auf die Ge-
samt Mischung) zugegeben. In dem Versuch wurden 882 g Koks
gebildet entsprechend 31,8 Gew.% bezogen auf die Gesamt-
10 Mischung. 68,2 Gew.% der Gesamt Mischung wurde aus der
Koksschicht als Destillat erhalten. Der erhaltene inerte
Koks hatte eine Korngrößenverteilung gemäß der Siebana-
lyse von 78,6 % Koksteilchen > 0,2 mm und 21,4 % < 0,2 mm
mit einem Kohlenstoffgehalt von 97,5 Gew.%, einem Wasser-
15 stoffgehalt von 1,7 Gew.%, einem Stickstoffgehalt von
≤ 0,2 Gew.% und einem Sauerstoffgehalt ≤ 0,5 Gew.%.

Die folgende Tabelle 1 zeigt die während des Versuches zu
verschiedenen Zeiten ermittelte jeweilige Zusammensetzung
20 des aus der Koksschicht durch Verdampfen erhaltenen Destil-
lats (A-Öl steht für Abschrecköl, R-Öl für Rückstandsöl
und KW für Kohlenwasserstoffe):

35
30
25
20
15
10
5

Tabelle 1

		Destillat-Zusammensetzung				
Ausgangs- misch Zusätze (%)	Betriebs- Zeit (h)	Aromaten Kp $\leq 200^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Naphthalin + Homologe (Gew.%)	Aromat. KW 200° C \leq Kp $\leq 360^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Hochsieder Kp $\geq 360^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Rußanteil (Gew.%)
100 Gew. % A-Öl	0	0,52	60,4	6,6	11,0	21,4
90 Gew. % A-Öl						
10 Gew. % R-Öl	24	0,44	94,3	5,3	-	-
80 Gew. % A-Öl						
20 Gew. % R-Öl	48	1,35	91,0	7,1	0,5	-
70 Gew. % A-Öl						
30 Gew. % R-Öl	60	2,14	91,0	6,3	0,6	-

130024/0104

Beispiel 2

In dem indirekt beheizten Laborrührkessel gemäß Beispiel 1 wird eine Koksschicht aus 1500 g Petrolkoks-Feinstaub (Korngröße $< 0,1$ mm) mit einer Rührerdrehzahl von 30 bis 40 U/min. gerührt. In die Koksschicht werden bei einer Temperatur von 700°C 970 g Rückstandsöl aus einer Äthylenanlage der in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung innerhalb von 5 Stunden eingeleitet. Aus dem Rückstandsöl wurden in der Koksschicht 215 g (22,2 Gew.%) Petrolkoks gebildet. Durch Verdampfen wurden aus der Koksschicht 726 g (77,3 Gew.%) Rückstandsöl-Destillat erhalten. Der erhaltene inerte Koks hatte nach der Siebanalyse eine Korngrößenverteilung von 67,8 % $> 0,2$ mm und 32,2 % $< 0,2$ mm. Die Elementaranalyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 97 %, einen Wasserstoffgehalt von 2,2 %, einen Stickstoffgehalt von 0,2 % und einen Sauerstoffgehalt von 0,5 %.

Das aus dem Rückstandsöl (R-Öl) erhaltene Destillat (R-Öl-Destillat) hatte die in der Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung:

5
10
15
20
25
30
35

Tabelle 2

Betriebs- zeit (h)	Aromaten Kp $\leq 200^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Naphthalin + Homologe (Gew.%)	Aromat. KW 200 $^{\circ}\text{C} \leq$ Kp \leq 360 $^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Hochsieder Kp \geq 360 $^{\circ}\text{C}$ (Gew.%)	Rußanteil (Gew.%)
R-öl (100%)	0	16,8	10,6	69,0	-
R-öl Destillat	5	6,71	18,9	15,71	58,7

130024/0104

Beispiel 3

In einer Acetylenanlage wird stündlich 1 Tonne rußhaltiges Abschrecköl zur Regenerierung in eine in einem Rührkessel
5 befindliche mechanisch bewegte Koksschicht abgezogen, in der eine Temperatur von 550°C bis 600°C aufrecht erhalten wird, um den Rußgehalt des Abschrecköls eines Acetylenreaktors zur Herstellung von Acetylen durch partielle Oxidation von Erdgas auf ca. 20 bis 22 Gew.% zu halten. Dabei
10 werden 790 kg rußfreies Abschrecköl-Destillat erhalten und in den Abschreckkreislauf zurückgeführt. Im Regenerierrührkessel werden 210 kg Koks gebildet.

Da beim Abschrecken der Flammreaktion ein Teil des Abschrecköls in Zersetzungsprodukte umgewandelt wird, stündlich etwa 150 kg, muß eine entsprechende Menge an frischem
15 Abschrecköl dem Abschreckkreislauf bei kontinuierlicher Arbeitsweise zugeführt werden. Zu diesem Zweck werden stündlich 250 kg eines Rückstandsöls der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung zusammen mit dem rußhaltigen
20 Abschrecköl aus dem Abschreckkreislauf in den Regenerier-Behälter geleitet. Hierbei wird der nicht destillierbare Anteil des Rückstandsöls, ca. 26 Gew.%, in Petrolkoks übergeführt. Insgesamt werden 975 kg Destillat in den Abschreckkreislauf zurückgeführt, womit der Verlust durch
25 den Abzug und die Regenerierung eines Teilstromes des rußhaltigen Abschrecköls ausgeglichen wird.

30

35